

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

E 104/6646

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 03 AUG 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 28 714.0

Anmeldetag: 25. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung eines Rhodium
enthaltenden Homogenkatalysators

IPC: C 07 B, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2004.
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Siegel

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung
einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig von-
einander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäu-
regruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt
aus einer Mischung die
eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig vonein-
ander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäu-
regruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und
eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung ent-
hält,
durch Destillation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Destillation bei einer Temperatur im
Bereich von 50 bis 200°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, wobei man die Destillation bei einer durch-
schnittlichen mittleren Verweilzeit im Bereich von 1 bis 45 Minuten durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Verbindung, die mindes-
tens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der
Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäu-
reestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, eine monoolefinisch ungesättigte
Verbindung einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbin-
dung eine Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Dimerisierung zweier ter-
minaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppe
enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionel-
len Gruppen tragen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man als terminale Olefine zwei Olefine ein-
setzt, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR$ aufweisen, in der R für
eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäu-
reamidgruppe, steht.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei man die Dimerisierung in Gegenwart
einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium,
Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.

- 5
8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 oder 6, wobei man die Dimerisierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchführt.
- 10
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Hexendi-säurediester einsetzt.
- 15
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Butendinitril einsetzt.
- 20
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, 5-Cyanopentensäureester einsetzt.
- 25
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, eine gesättigte Verbindung einsetzt.
- 30
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei man eine gesättigte Verbindung einsetzt, die erhältlich ist durch Hydrierung einer monoolefinsich ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 4-11.
- 35
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel enthält, als Katalysator durchführt.
- 40

3

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchführt.

5 16. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, wobei man als gesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Adipinsäurediester einsetzt.

10

17. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, wobei man als gesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, Adipodinitril einsetzt.

15

18. Verfahren nach den Ansprüchen 12 bis 15, wobei man als gesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, 5-Cyanovaleriansäureester einsetzt.

20

19. Verfahren nach Ansprüchen 8 und 15, wobei man bei der Hydrierung und der Dimerisierung die gleiche, Rhodium enthaltende Verbindung als Katalysator einsetzt.

25

20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, wobei man als bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung eine solche der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ einsetzt, worin

30

L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand ist;

L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden

35

X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht;

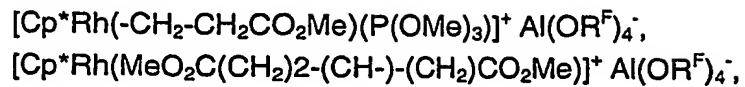
und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.

21. Verfahren nach Anspruch 20, worin L^1 Pentamethylcyclopentadienyl ist.

40

22. Verfahren nach den Ansprüchen 20 und 21, worin X^- ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , $B(\text{perfluorphenyl})_4^-$, $B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$ und $Al(OR^F)_4^-$, wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.
23. Verfahren nach Anspruch 20 bis 22, wobei L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_9)-CO_2Me$.
24. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 22, wobei L^2 und L^3 zusammen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Acrylnitrile und 5-Cyanopentensäureester.
25. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 23, wobei L^2 und R zusammen $-CH_2-CH_2CO_2Me$ darstellen.
26. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 23 oder 25, wobei L^2 , L^3 und R zusammen $MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me$ darstellen.
27. Verfahren nach den Ansprüchen 20 bis 26, wobei man als bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung eine solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)-phenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(\text{perfluorphenyl})_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ Al(OR^F)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ Al(OR^F)_4^-$,

5



5 wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht,

einsetzt.

- 10 28. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 27, wobei man die Destillation bei einem Druck im Bereich von 0,05 bis 50 kPa durchführt.

Verfahren zur Abtrennung eines Rhodium enthaltenden Homogenkatalysators

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung

einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt

10 aus einer Mischung die

eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und

15 eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung enthält, durch Destillation.

Zahlreiche Verbindungen, die zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, haben eine große technische Bedeutung.

20

So stellen beispielsweise Adipinsäure oder deren Derivate wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung technisch bedeutsamer Polymere, wie Polyamid 6 oder Polyamid 66, dar.

25

Solche Verbindungen können beispielsweise erhalten werden durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

30

So kann Hexendisäurediester durch Addition von Acrylsäureester in Gegenwart entsprechender Katalysatorsysteme, insbesondere homogener, Rhodium enthaltender Katalysatorsysteme, hergestellt werden, wie dies beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben ist.

35

Bei einer solchen Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen, werden monoolefinisch ungesättigte

40

2

Verbindungen erhalten, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe tragen. Durch Hydrierung können aus solchen monoolefinisch ungesättigten Verbindungen die entsprechenden gesättigten Verbindungen erhalten werden.

Eine Aufarbeitung der bei solchen Umsetzungen erhaltenen Reaktionsmischungen unter Erhalt des jeweiligen Wertproduktes ist nicht beschrieben.

10 Problematisch bei solchen Umsetzungen ist insbesondere, daß die eingesetzten, insbesondere Rhodium enthaltenden Homogenkatalysatoren thermisch sehr labil sind. Für ein technisch wirtschaftliches Verfahren ist es wünschenswert, einerseits den Katalysator möglichst vollständig und in katalytisch aktiver Form zurückzugewinnen und andererseits das Wertprodukt aus der Mischung möglichst einfach abtrennen zu können.

15 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Abtrennung einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt
20 aus einer Mischung die eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung enthält, vor
25 oder nach der genannten Hydrierung auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

30 Die im Sinne der vorliegenden Erfindung als Katalysator bezeichneten Strukturen beziehen sich auf die Verbindungen, die als Katalysator eingesetzt werden; die Strukturen der unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen katalytisch aktiven Spezies können sich hiervon unterscheiden, werden aber von dem genannten Begriff „Katalysator“ mit umfasst.

35 Erfindungsgemäß setzt man eine Mischung ein, die eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung enthält.
40

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer solchen Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch solcher Verbindungen verstanden.

Die Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, kann monoolefinisch ungesättigt sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als monoolefinisch ungesättigte Verbindungen, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, tragen, solche in Betracht, die erhältlich sind durch Addition zweier terminaler Olefine, die die zur Herstellung der mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden monoolefinisch ungesättigten Verbindung erforderlichen funktionellen Gruppen tragen.

Vorteilhaft kann man als terminale Olefine zwei gleiche oder unterschiedliche, vorzugsweise gleiche, Olefine einsetzen, die unabhängig voneinander die Formel $H_2C=CHR^1$ aufweisen, in der R^1 für eine Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe oder Carbonsäureamidgruppe, vorzugsweise Carbonsäureestergruppe oder Nitrilgruppe, steht.

Im Falle der Carbonsäureestergruppe kommen vorteilhaft Ester von aliphatischen, aromatischen oder heteroaromatischen Alkoholen, insbesondere aliphatischen Alkoholen in Betracht. Als aliphatische Alkohole können vorzugsweise C_1 - C_{10} -Alkanole, insbesondere C_1 - C_4 -Alkanole, wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, besonders bevorzugt Methanol eingesetzt werden.

Die Carbonsäureamidgruppen können N- oder N,N-substituiert sein, wobei die N,N-Substitution gleich oder unterschiedlich, vorzugsweise gleich sein kann. Als Substituenten kommen vorzugsweise aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Substituenten in Betracht, insbesondere aliphatische Substituenten, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, besonders bevorzugt Methyl eingesetzt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als terminales Olefin mit funktioneller Gruppe Acrylsäure oder deren Ester einsetzen. Die Herstellung von Acrylsäure, beispielsweise durch Gasphasenoxidation von Propen oder Propan in Gegenwart heterogener Katalysatoren, und die Herstellung von Acrylsäureestern, beispielsweise durch Veresterung von Acrylsäure mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart homogener Katalysatoren, wie p-Toluolsulfonsäure, sind an sich bekannt.

Üblicherweise werden Acrylsäure bei der Lagerung oder der Verarbeitung ein oder mehrere Stabilisatoren zugesetzt, die beispielsweise die Polymerisation oder die Zersetzung der Acrylsäure vermeiden oder reduzieren, wie p-Methoxy-Phenol oder 4-Hydroxy-2,2,4,4-tetramethyl-piperidin-N-oxid („4-Hydroxy-TEMPO“).

Solche Stabilisatoren können vor dem Einsatz der Acrylsäure oder deren Ester in dem Additionsschritt teilweise oder vollständig entfernt werden. Die Entfernung des Stabilisators kann nach an sich bekannten Verfahren, wie Destillation, Extraktion oder Kristallisation, erfolgen.

Solche Stabilisatoren können in der Acrylsäure oder deren Ester in der zuvor eingesetzten Menge verbleiben.

Solche Stabilisatoren können der Acrylsäure oder deren Ester vor der Additionsreaktion zugesetzt werden.

Setzt man unterschiedliche Olefine ein, so werden bei der Addition üblicherweise Mischungen der verschiedenen möglichen Additionsprodukte erhalten.

Setzt man ein Olefin ein, so wird bei der Addition, die in diesem Fall üblicherweise als Dimerisierung bezeichnet wird, ein Additionsprodukt erhalten. Aus wirtschaftlichen Gründen ist diese Alternative meist bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Hexendisäurediester, insbesondere Hexendisäuredimethylester, in Betracht unter Erhalt von Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester, durch Hydrierung.

Aus Adipinsäurediester, insbesondere Adipinsäuredimethylester kann Adipinsäure durch Spaltung der Estergruppe erhalten werden. Hierzu kommen an sich bekannte Verfahren zur Spaltung von Estern in Betracht.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, Butendinitril in Betracht unter Erhalt von Adipodinitril durch Hydrierung.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als monoolefinisch ungesättigte Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe trägt, 5-Cyanopentensäureester, insbesondere 5-Cyanopentensäuremethylester, in Betracht unter Erhalt von 5-Cyanovaleriansäureester, insbesondere 5-Cyanovaleriansäuremethylester, durch Hydrierung.

15 Die genannte Addition zweier terminaler Olefine kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen; wie sie beispielsweise in J. Organomet. Chem. 1987, 320, C56, US 4,451,665, FR 2,524,341, US 4,889,949, Organometallics, 1986, 5, 1752, J. Mol. Catal. 1993, 85, 149, US 4,594,447, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988, 27, 185, US 20 3,013,066, US, 4,638,084, EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

Die Additionsreaktion kann teilweise oder vollständig erfolgen. Demgemäß kann bei teilweisem Umsatz die Reaktionsmischung nicht umgesetztes Olefin enthalten.

25 Die Addition kann vorteilhaft in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen Verbindung, die Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel, vorzugsweise Rhodium enthält, als Katalysator durchgeführt werden.

30 Die Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, kann gesättigt sein.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform können solche gesättigten Verbindungen durch Hydrierung der entsprechenden monoolefinisch ungesättigten Verbindungen erhalten werden, insbesondere der nach dem oben genannten Verfahren erhältlichen.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Addition, insbesondere Dimerisierung, in Gegenwart der gleichen, bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator durchgeführt werden wie die Hydrierung der

durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß erfindungsgemäßem Verfahren.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung der durch die Addition erhaltenen monoolefinisch ungesättigten Verbindung ohne eine Abtrennung oder Abreicherung der bei der Addition, insbesondere Dimerisierung, der genannten Olefine als Katalysator eingesetzten homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung.

10 Diese Verfahrensweise stellt gegenüber dem Stand der Technik einen großen Vorteil dar, da eine Aufarbeitung des bei der genannten Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags entfällt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann der bei der Additionsreaktion, insbesondere Dimerisierungsreaktion erhaltene Reaktionsaus-

15 Dies kann beispielsweise durch Überführung des bei der Additionsreaktion erhaltenen Reaktionsaustrags aus der Additionsapparatur in eine weitere, für die Hydrierung vorgesehene Apparatur erfolgen, also durch eine räumliche Trennung von Additionsreaktion und Hydrierung. So kann beispielsweise die Additionsreaktion in einem Reaktor, 20 wie einem Rührkessel, einer Kesselkaskade, wie einer Rührkesselkaskade, oder einem Strömungsrohr oder in einer Kombination einer dieser Reaktorarten mit einem weiteren für die Hydrierung geeigneten Reaktor durchgeführt werden.

25 Dies kann beispielsweise erfolgen, indem man Additionsreaktion und Hydrierung nacheinander in dem gleichen Apparat durchführt, also durch eine zeitliche Trennung von Additionsreaktion und Hydrierung.

30 Vorzugsweise kann man die Hydrierung in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung der Formel $[L^1RhL^2L^3R]^+X^-$ als Katalysator durchführen, worin

L^1 ein anionischer Pentahapto-Ligand, vorzugsweise Pentamethylcyclopentadienyl, ist;

L^2 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

35 L^3 für einen neutralen 2-Elektronendonator steht;

R ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus H, C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_6 - C_{10} -Aryl- und C_7 - C_{10} -Aralkyl-Liganden

X^- für ein nichtkoordinierendes Anion steht vorzugsweise für eine solches aus der Gruppe bestehend aus BF_4^- , $B(\text{perfluorphenyl})_4^-$, $B(3,5\text{-bis(trifluormethyl)phenyl})_4^-$, $Al(OR^F)_4^-$ wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder 40

perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl, steht; und worin zwei oder drei von L^2 , L^3 und R gegebenenfalls verbunden sind.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus C_2H_4 , $CH_2=CHCO_2Me$, $P(OMe)_3$ und $MeO_2C-(C_4H_8)-CO_2Me$.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und L^3 miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und L^3 zusammen insbesondere Acrylnitril oder 5-Cyanopentensäureester darstellen.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 und R zusammen insbesondere $-CH_2-CH_2CO_2Me$ darstellen.

- 20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können L^2 , L^3 und R miteinander verbunden sein. In diesem Fall können L^2 , L^3 und R zusammen insbesondere $MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me$ darstellen.

In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man die Hydrierung durchführen in Gegenwart einer bezüglich der Reaktionsmischung homogenen, Rhodium enthaltenden Verbindung als Katalysator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- 25 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ BF_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
30 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(3,5-bis(trifluormethyl)-phenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$,
35 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$ und
 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ B(perfluorphenyl)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(C_2H_4)_2H]^+ Al(OR^F)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(P(OMe)_3)(CH_2=CHCO_2Me)(Me)]^+ Al(OR^F)_4^-$,
 $[Cp^*Rh(-CH_2-CH_2CO_2Me)(P(OMe)_3)]^+ Al(OR^F)_4^-$ und
40 $[Cp^*Rh(MeO_2C(CH_2)_2-(CH)-(CH_2)CO_2Me)]^+ Al(OR^F)_4^-$,

wobei R^F für gleiche oder unterschiedliche teilfluorierte oder perfluorierte aliphatische oder aromatische Reste, insbesondere für Perfluor-iso-propyl oder Perfluor-tert.-butyl steht.

5

Solche Katalysatoren und ihre Herstellung kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in EP-A-475 386, JACS 1991, 113, 2777-2779, JACS 1994, 116, 8038-8060 beschrieben sind.

- 10 Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Erhalt der genannten funktionellen Gruppen umgesetzt wird. Diese Hydrierung kann
- 15 vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 0,01 bis 20 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 30°C bis 160°C in Betracht.
- 20

- Die Hydrierung kann derart durchgeführt werden, daß die monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, zu einer gesättigten Verbindung unter Hydrierung mindestens einer, vorzugsweise aller der genannten funktionellen Gruppen, besonders bevorzugt einer oder mehrerer Gruppen, ausgewählt aus Carbonsäuregruppe und Carbonsäureestergruppe, insbesondere Carbonsäureestergruppe, umgesetzt wird, insbesondere unter Umwandlung der genannten Gruppe oder Gruppen in eine oder mehrere Gruppen der Struktur -CH₂OH. Diese Hydrierung kann vorteilhaft bei einem Wasserstoff-Partialdruck im Bereich von 10 bis 30 MPa durchgeführt werden. Bei der Hydrierung hat sich eine durchschnittliche mittlere Verweilzeit der monoolefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, im Bereich von 0,1 bis 100 Stunden als vorteilhaft erwiesen. Weiterhin kommt für die Hydrierung vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 200°C bis 350°C in Betracht.
- 25
- 30
- 35

Die erfindungsgemäße Destillation kann man vorteilhaft bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 60 bis 160°C, insbesondere 70 bis 150°C durchführen.

- 5 Hierbei kommen Drücke, gemessen im Sumpf der Destillationsvorrichtung, im Bereich von 0,05 bis 50 kPa, vorzugsweise 0,1 bis 10 kPa, insbesondere 0,2 bis 6 kPa in Betracht.

- 10 Dabei haben sich durchschnittliche mittlere Verweilzeiten im Bereich von 1 bis 45 Minuten, vorzugsweise 5 bis 35 Minuten, insbesondere 10 bis 25 Minuten als vorteilhaft erwiesen.

- 15 Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen, Füllkörperkolonnen, Dualflowbodenkolonnen, Ventilbodenkolonnen oder einstufige Verdampfer, wie Fallfilmverdampfer, Dünnschichtverdampfer oder Flashverdampfer.

- 20 Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Apparaturen, vorteilhaft einer einzigen Apparatur durchführen.

Verfahren zur Abtrennung eines Rhodium enthaltenden Homogenkatalysators

Zusammenfassung

5 Verfahren zur Abtrennung

einer Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt

10 aus einer Mischung die

eine Verbindung, die mindestens zwei funktionelle Gruppen, unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nitrilgruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, trägt, und

15 eine bezüglich der Mischung homogene, Rhodium enthaltende Verbindung

enthält,
durch Destillation.